

Isıl İşlem Sıcaklığının Mekanokimyasal Sentezlenmiş BaTa₂O₆ Seramiğinin Oluşumuna ve Mikroyapısına Etkisi

Mustafa İLHAN¹, Ayhan MERGEN¹, Cemalettin YAMAN²

¹Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722 Göztepe, Kadıköy, İstanbul.

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220 Davutpaşa, İstanbul.

e-posta: ayhan.mergen@marmara.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

BaTa₂O₆ seramiği BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları kullanılarak mekanokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Öğütme süresi ve ısı işlem sıcaklığının BaTa₂O₆ oluşumu ve mikroyapısına etkisi araştırılmıştır. 1 saat yüksek enerjili öğütme sonrası BaTa₂O₆ kristalleşmesi başlamış, 10 saat öğütme sonunda tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı elde edilmiştir. 10 saat öğütme sonunda 22 nm olan toz kristal boyutu öğütme zamanının artmasıyla değişmemiştir. 1 saat yüksek enerjili öğütülmüş tozun 1200 °C'de ısı işlemi tek fazlı BaTa₂O₆ yapısını vermesine karşılık, 5 saat öğütülen tozda tek fazlı yapı 900 °C'de elde edilmiştir. BaTa₂O₆ seramiğinin tane boyutu 900 °C'de öğütme toz boyutlarıyla birbirine yakinken, tane boyutu 1100°C'de muhtemelen sıvı faz oluşumu nedeniyle 220-950 nm aralığına yükselmiştir. Demir kirlenmesine bağlı olarak 1100 °C'de oluşan ve 1200 °C sıcaklıkta yüksek miktarlara ulaşan Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazı, uzun ve iri tane yapısıyla yuvarlak ve küçük tanelere sahip BaTa₂O₆ seramiğinden farklılık göstermiştir.

Anahtar kelimeler

Yüksek Enerjili Öğütme,
Mekanokimyasal
Sentez, BaTa₂O₆
Seramiği, XRD, SEM.

Effect of the Heat Treatment Temperature on the Production and Microstructure of the BaTa₂O₆ Ceramic Synthesized by Mechanochemical Process

Abstract

BaTa₂O₆ ceramic was produced by mechanochemical synthesis using starting materials of BaCO₃ and Ta₂O₅. The effect of milling time and heat treatment temperature on BaTa₂O₆ formation and microstructure was investigated. While BaTa₂O₆ crystallisation started even after 1h of milling, single phase BaTa₂O₆ was obtained after 10h of milling. The crystallite size was around 22 nm after 10 of milling and didnot change significantly with increasing milling time. While single phase BaTa₂O₆ structure was obtained after heat treatment of 1h milled powder at 1200 °C, single phase structure was produced at 900 °C when powder milled for 5h. Although BaTa₂O₆ grain size at 900 °C was near to the unmilled powder, grain size increased to 220-950 nm at 1100 °C probably due to liquid phase formation. Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ phase started to form at 1100 °C due to iron contamination and increased in amount at 1200 °C. The morpholgooy of Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ grains having longitudinal grain structure was different from BaTa₂O₆ grains with smaller sizes.

Key words

High Energy Milling,
Mechanochemical
synthesis, BaTa₂O₆
Ceramic, XRD, SEM.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Üstün nitelikli ve nano ölçekte malzeme üretim yöntemlerinden biri mekanik alaşımlamadır (Beak ve ark. 1997), (Suryanarayana, 2001). Son yarım yüzyıllık süreçte geliştirilen mekanik alaşımlama seramik ve kompozitlerden, alaşım ve intermetalik bileşiklere kadar uzanan geniş bir alanda uygulanmaktadır (Rojac ve ark. 2006), (Heinicke, 1984). Mekanik alaşımlamada, öğütme esnasında toz partikülleri arasında meydana gelen plastik deformasyon ve soğuk kaynaşma sonucunda,

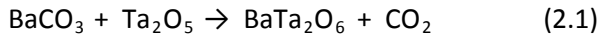
başlangıç tozlarından farklı yeni toz malzeme üretilmesine imkan sağlanmıştır (Heinicke,1984). Mekanik alaşımlamanın bir uygulama şekli mekanokimyasal sentezdir. Mekanokimyasal sentez bilyalı değirmende meydana gelen mekanik aktivasyon sonucu katı hal reaksiyonlarını harekete geçirir ve seramiğin sinterlenebilirliğine öncülük eder, böylece kimyasal reaksiyon için gerekli olan enerji mekanik aktivasyonla sağlanır (İlhan ve ark. 2011).

BaO-Ta₂O₅ sistemine ait bir yapı olan BaTa₂O₆ seramiği yaklaşık 1000 °C'de ortorombik, 1150 °C'de Tetragonal Bronz (TTB) özelliğe sahip tetragonal, 1300 °C'de ise hegzagonal olmak üzere üç formu vardır (Layden,1967).

Bu çalışmada, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç kimyasalları kullanılarak mekanokimyasal sentez yöntemiyle BaTa₂O₆ fazının oluşumu XRD, SEM ve EDS kullanılarak araştırılmış ve ısıl işlem sıcaklığının BaTa₂O₆ seramiğinin oluşumu ve mikroyapısına etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

BaTa₂O₆ üretimi amacıyla BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları (2.1) reaksiyonuna göre, stokiometrik oranlarda bir agat havan içerisinde aseton ilave edilerek 10 dakika ön karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve iyice homojen hale getirilmek suretiyle hazırlanmıştır.



Daha sonra karışım 500 ml hacminde paslanmaz kap içerisine konmuş ve bu kaba 20 mm çapında yedi adet paslanmaz çelik bilye (bir bilye tanesinin ağırlığı 35 gr'dır) öğütücü bilye olarak konmuştur. Bilye/toz oranı 40:1 olarak alınmıştır. Mekanik karıştırma işlemi, hava atmosferinde ve 280 devir/dak hızda çalıştırılan bilyeli gezegen öğütücüyle (Fritsch Pulverisette 5) gerçekleştirilmiştir. Mekanik karıştırma işlemi süresince değirmen 1, 5, 10, 15, 20 saat aralıklarla durdurulup öğütme kabı açılarak reaksiyon sonucu oluşan CO₂ gazının uzaklaşması ve kap yüzeyine sıvayan tozların kazınarak tekrar öğütme tozuna iyice karışması sağlanmıştır. Bu esnada karışımdan XRD ve SEM analizleri için düşük miktarlarda numune alınmıştır.

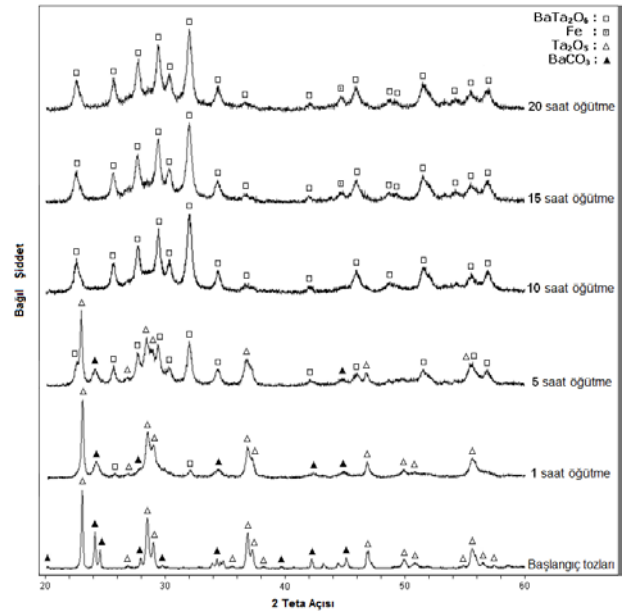
Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ seramik tozu, 500, 700, 900, 1100, 1200 °C sıcaklıklarda ve hava atmosferinde 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Fırının ısıtma-soğutma hızı 250 °C/saat olarak seçilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Yüksek Enerjili Öğütme ile BaTa₂O₆ Üretimi

Mekanokimyasal yöntemle BaTa₂O₆ üretimi, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozlarının 10 saat yüksek enerjili öğütülmesi sonrasında gerçekleşmiştir.

Farklı öğütme süreleri sonunda elde edilen toz karışımlarının XRD analiz sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Bir saat yüksek enerjili öğütme sonrası BaCO₃ ve Ta₂O₅ fazları yanında düşük miktarda BaTa₂O₆ (JCPDS Kart No.17-0793) fazının oluşması, bir saat öğütme sonunda dahi baryum tantalat fazının mekanokimyasal olarak oluşmaya başladığını göstermiştir. Öğütme süresi beş saate çıktığında Ta₂O₅ ve BaCO₃ piklerinin şiddeti düşerken, BaTa₂O₆ fazına ait piklerin şiddeti ise artış göstermektedir. On saat yüksek enerjili öğütme sonrası Ta₂O₅ ve BaCO₃ başlangıç oksitleri BaTa₂O₆ fazına dönüşerek tamamen tükenmiştir. XRD sonuçları 10 saatlik öğütme sonrası tek fazlı BaTa₂O₆ fazının elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 1. BaCO₃, Ta₂O₅ başlangıç tozları ve farklı sürelerde mekanokimyasal öğütülen başlangıç tozlarının XRD paternleri

Bu sonuç, öğütme esnasında ortaya çıkan mekanik enerjinin Ta₂O₅ ve BaCO₃ arasındaki kimyasal reaksiyonu hızlandığını ve kimyasal olarak faz dönüşümünün sağlandığını ortaya koymaktadır. 15 saat yüksek enerjili öğütme sonrası, öğütücü sistemden kaynaklanan (kap ve bilyelerden) kirlenmeye bağlı olarak XRD paterninde metalik

demir fazı (JCPDS Kart No. 06-0696) oluşmaya başlamıştır. Mekanokimyasal yöntemle üretilen BaTa₂O₆ fazının orta sıcaklık tetragonal formu olduğu belirlenmiştir.

3.2 Öğütülmüş Tozların Kristal ve Aglomere Boyutları

Öğütülmüş tozların ortalama kristal boyutu Scherrer formülü (Cullity, 2001), ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. BaTa₂O₆ tozunun beş saat öğütme sonrası kristal boyutu yaklaşık 25 nm iken, 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası kristal boyutunda önemli bir değişiklik meydana gelmemiş, kristal boyutu çok az oranda düşerek 22 nm olmuştur. 15 ve 20 saatlik öğütme sonrası ise kristal boyutları 22 ve 23 nm olarak ölçülmüştür.

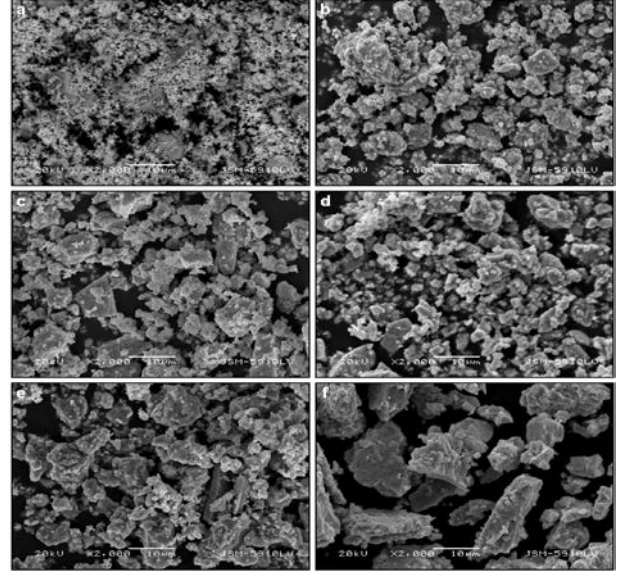
Farklı sürelerde öğütülmüş numunelerin SEM mikrografları Şekil 2’de verilmiştir. Öğütülen tozların genel olarak aglomere olduğu ancak 10 saate kadar öğütme süresi arttıkça aglomere boyutunun arttığı, 10 saatlik yüksek enerjili öğütme sonunda ise aglomere boyutunun azaldığı ancak öğütme süresi 15 saate çıktığında, tozların tekrar kaynaşmasıyla aglomere boyutunun tekrar arttığı saptanmıştır.

Tablo 1. Mekanokimyasal BaTa₂O₆ tozlarının kristal, öğütme ve aglomere boyutları

	BaCO ₃ (nm)	Ta ₂ O ₅ (nm)	Kristal boyutları (nm)	Öğütme Boyutları (µm)	Aglomere Boyutları (µm)
Başlangıç tozları	46	31	-	-	-
1 saat öğütme			24	0,3-2,5(BaCO ₃) 0,15-4 (Ta ₂ O ₅)	2-18
5 saat öğütme			25	0,06-0,125	4-24
10 saat öğütme			22	0,05-0,11	1,5-15
15 saat öğütme			22	0,06-0,12	2,5-17
20 saat öğütme			23	0,07-0,13	3,5-25

Aglomere boyutları 1 saat öğütme sonucunda 2-18 µm iken, 5 saat sonra 4-24 µm’ye yükselmiştir. 10 saat öğütme sonrası 1,5-15 µm ‘ye düşen aglomere boyutları 15 ve 20 saat öğütme sonrası tekrar artarak sırasıyla 2,5-17 µm ve 3,5-25 µm ‘ye ulaşmıştır (Tablo 1). Aglomere boyutlarında

meydana gelen değişim yüksek enerjili öğütmeden veya BaTa₂O₆ fazı oluşumundan kaynaklanabilir. Çünkü 5 saatlik öğütme sonunda yapıdaki BaTa₂O₆ faz oranı düşükken 10 saatlik öğütme sonunda yapı tamamen tek fazlı BaTa₂O₆ ‘ya dönüşmüştür. 10 saatlik öğütme sonrası aglomerasyon oranının azalması, yapıda mevcut aglomere olmuş BaCO₃-Ta₂O₅ karışımının BaTa₂O₆ fazını oluşturmasıyla aglomerelerde meydana gelen parçalanmayla açıklanabilir.



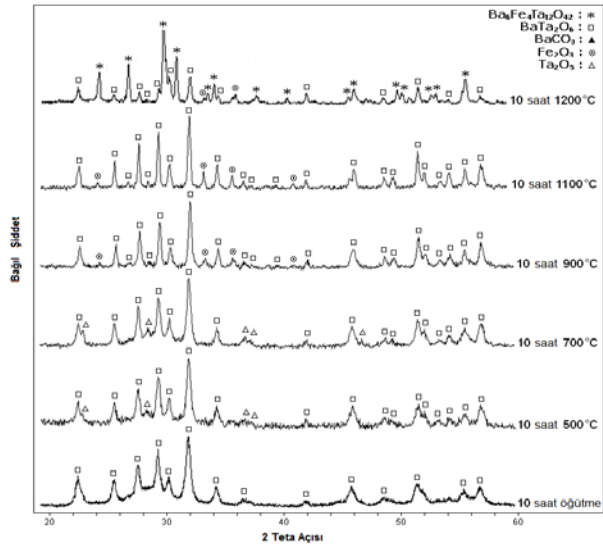
Şekil 2. Başlangıç tozlarının öğütme sonrası, x2.000 büyütmede SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri, (a) öğütme öncesi BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları, (b) 1 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat, (e) 15 saat ve (f) 20 saat öğütme sonrası

Toz morfolojileri incelendiğinde öğütme sonrası yuvarlak-köşeli ve yuvarlak şekle sahip olan BaCO₃ ve Ta₂O₅ toz karışımlarının öğütme sonrası kaynaşarak açısız keskin köşeli aglomereleri oluşturdukları saptanmıştır. Ancak, 10 saat öğütme sonucunda oluşan BaTa₂O₆ aglomereleri yuvarlakımsı şekle sahiptir. Bu durum, 10 saat öğütme sonrası tek fazlı BaTa₂O₆ oluşumuna neden olan faz dönüşümüyle açıklanabilir. 15 saat öğütme sonunda tozların tekrar iri keskin köşeli açısız aglomerelere dönüştükleri görülmüştür.

3.3 Mekanokimyasal BaTa₂O₆ Tozunun Isıl İşlemi

Mekanokimyasal öğütülmüş tozda ısıl işlemin faz gelişimi ve kristallenme üzerine etkisini belirlemek amacıyla 10 saat öğütülen tozlar 500 ile 1200 °C arası sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur.

10 saat mekanokimyasal öğütmeye tabi tutulan ve tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı elde edilen tozun farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Mekanokimyasal tozun 500 ve 700 °C'deki ısıl işleminde amorf fazdan kristallenen BaTa₂O₆ fazı ve bunun yanında düşük miktarda Ta₂O₅ fazı gözlenmiştir. 900 °C'de Ta₂O₅ fazı tükenmekte ancak bu sıcaklıkta Fe₂O₃ fazı oluşmaktadır. Bu fazın, yüksek enerjili öğütme esnasında Fe kirliliğine bağlı olarak oluşan amorf fazın kristellenmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Demir oksit fazının miktarı 1100 °C'de artmakta, 1200 °C'de ise Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazının oluşumu nedeniyle azalmaktadır. 1200 °C'de elde edilen XRD paternleri 10 saatlik mekanokimyasal öğütme sonucu elde edilen BaTa₂O₆ fazının büyük oranda azalması bu fazın Fe kirliliğine de bağlı olarak bu sıcaklıkta stabil olmadığını göstermektedir.

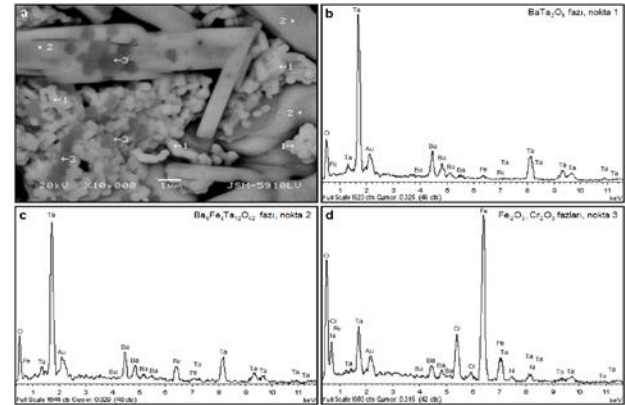


Şekil 3. On saat öğütme sonrası farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıl işleme tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri

10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası 1200 °C'de ısıl işleme tabi tutulan tozun yapısı SEM (geri saçılımlı elektronlar-BE) ve EDS kullanılarak incelenmiştir. SEM (BEI) fotoğrafında üç farklı faza rastlanmıştır (Şekil 4a). Bu fazlara EDS analizleri uygulanmış ve küçük tane boyutlu fazın BaTa₂O₆ (nokta 1), uzun taneli fazın Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ (nokta 2) olduğu ve bu fazlar yanında Fe-Cr oksit fazının (nokta 3) oluştuğu belirlenmiştir. SEM 'de gözlenen BaTa₂O₆ ve Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazlarına uygulanan EDS analizi bu fazların teorik kompozisyonuyla uyumludur. Ancak, BaTa₂O₆ fazında kirlenme

nedeniyle belirli oranlarda Fe empüritesine rastlanmıştır. Fe-zengin fazın EDS analizinde ise Fe yanında yine kullanılan kap ve bilyelerden geldiği düşünülen Cr, Ni elementleride mevcuttur (Şekil 4). Uzun tane yapısına sahip Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazının sıvı faz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun tanelerin koyu küçük taneli Fe-zengin fazla sarılması demir kirlenmesi sonucu sıvı faz oluşumunu doğrulamaktadır. Uzun taneli yapı içerisinde bulunan koyu renkli ve küçük taneli Fe-zengin fazın, sıvı faz oluşumunun neden olduğu hızlı tane büyümesi nedeniyle tane içerisinde hapsoldüğü düşünülmektedir.

Geri saçılımlı elektron fotoğrafında oluşan fazların koyulukları, fazların ortalama atom numaralarıyla doğru orantılıdır. En düşük ortalama atom numarasına sahip demirce zengin faz en koyu, ortalama atom numarası en yüksek faz olan BaTa₂O₆ ise en açık renge sahiptir.



Şekil 4. On saat öğütülen ve 1200 °C'de 5 saat ısıl işlem yapılan tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BEI) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) BaTa₂O₆ taneleri (nokta 1), (c) Fe içeren baryum tantalat fazı (Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂) (nokta 2), (d) Fe-zengin fazlar (nokta 3)

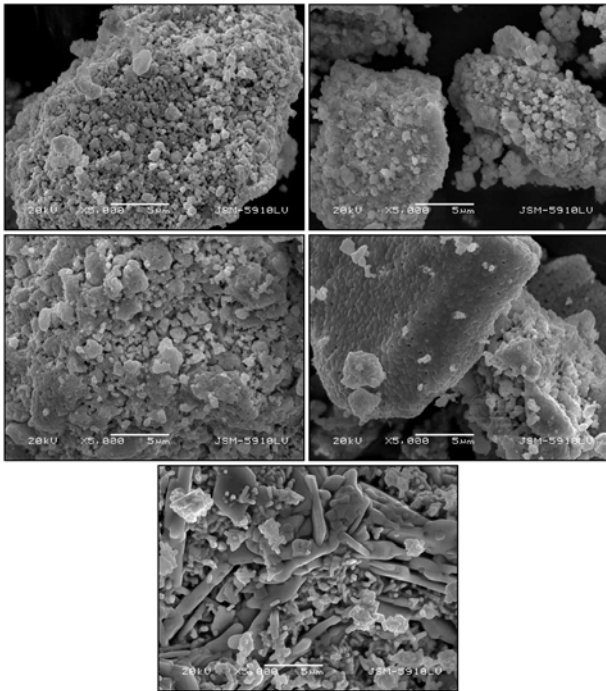
3.4 Isıl İşlem Sıcaklığının Tane Büyümesine Etkisinin İncelenmesi

Farklı sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulan 10 saat öğütülmüş mekanokimyasal toz numuneleri, tane gelişiminin ortaya çıkarılması amacıyla SEM 'de incelenmiştir.

Yüksek enerjili 10 saat öğütme sonrası, yuvarlak şekilli ve mikronaltı tozların boyutları 50 ile 110 nm aralığında değişmekte iken, 500-900 °C aralığındaki sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası tane boyutu 100-250

nm aralığına yükselmiştir. Bu sonuç, 500-900 °C aralığındaki ısıtma sıcaklıklarının tane boyutunda, önemli bir artışa meydana getirmedeği görülmüştür (Şekil 5).

Tane boyutları 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda önemli oranda değişim göstererek 1100 °C ısıtma sıcaklığında 220-950 nm aralığında yuvarlakimsi şekilli olurken, 1200 °C ısıtma sıcaklığında ise farklı iki fazdan BaTa₂O₆ taneleri yuvarlak şekilli ve boyutları 0,55-1,10 µm aralığındadır. 1200 °C'de yapıda ağırlıklı fazı oluşturan Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazı uzun taneli yapıya sahip olup, tanelerin kalınlıkları 1,0-12,0 µm, uzunlukları ise 5,0-40,0 µm aralığında değişmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. On saat mekanokimyasal öğütülen ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtma işlemine tabi tutulan tozların x5.000 büyütmede SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C

4. Tartışma ve Sonuç

Mekanokimyasal sentez ile BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları gezegen öğütücüsünde 10 saat süresince öğütülerek BaTa₂O₆ fazı elde edilmiştir. Yüksek enerjili öğütme BaTa₂O₆ fazının oluşumunu hızlandırmakta ve BaTa₂O₆ fazı bir saat öğütme sonucunda oluşmaya başlamaktadır. Tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı 10 saat öğütme sonrası elde edilmiştir. Mekanokimyasal öğütülmüş tozun ısıtma işlemi, yüksek enerjili öğütmenin BaTa₂O₆ fazının

düşük sıcaklıklarda oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. XRD analizleri, yüksek enerjili öğütmenin amorf içeriği yüksek BaTa₂O₆ fazı oluşumuna neden olduğunu ancak öğütme sonrası oldukça düşük toz boyutları nedeniyle BaTa₂O₆ kristalizasyonunu hızlandırarak tek fazlı fazın düşük sıcaklıklarda elde edildiğini göstermiştir. Mekanokimyasal öğütmede öğütme süresinde meydana gelen artış yapıda demir empürite miktarında artışa neden olmakta, bu ise demir içerikli fazların ve nihayetinde ısıtma işlemi esnasında tane büyümesine yol açan sıvı fazın oluşumuna neden olmaktadır.

Teşekkür

FEN-B-110411-0102 No'lu BAPKO projesi kapsamında Marmara Üniversitesine ve 2011-07-02-DOP-03 No'lu BAPK projesi kapsamında Yıldız Teknik Üniversitesine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Beak, J., Isobe, T., Senna, M., 1997. Synthesis of Pyrochlore-Free 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Ceramics Via a Soft Mechanochemical Route. *Journal of the American Ceramics Society*, **80** (4),973-981.
- Cullity, B. D., Stock, S.R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction. Third Edition, Prentice Hall, USA.
- Heinicke, G., 1984. Tribochemistry. Akademie Verlag, Berlin, Germany.
- İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., 2011. Mechanochemical Synthesis and Characterisation of BaTa₂O₆ Ceramic Powders. *Ceramics International*, **37**, 1507- 1514.
- Layden, G.K., 1967. Polymorphism of BaTa₂O₆. *Material Research Bulletin*, **2**,533.
- Rojac, T., Kosec, M., Malic, B., Holc, J., 2006. The Application of a Milling Map in the Mechanochemical Synthesis of Ceramic Oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**,3711-3716.
- Suryanarayana, C., 2001. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, **46**,1-184.